

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-168811

(43)Date of publication of application : 04.07.1989

---

(51)Int.Cl.

C21D 6/00  
C21D 1/76  
// C22C 38/00  
C22C 38/18

---

(21)Application number : 62-327702

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP

(22)Date of filing : 24.12.1987

(72)Inventor : UGI TAKUMI

ISHIKAWA MASAOKI

SUZUKI SHIGEHARU

---

### (54) MANUFACTURE OF FERRITIC STAINLESS STEEL EXCELLENT IN RUST RESISTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture a ferritic stainless steel excellent in rust resistance by subjecting a ferritic stainless steel of specific low Mn and high Si contents to bright annealing in a low-dew point atmosphere under specific conditions.

CONSTITUTION: A ferritic stainless steel containing, by weight,  $\leq 0.2\%$  Mn and  $\geq 0.4\%$  Si is subjected to bright annealing at  $960\text{W}1050^{\circ}\text{C}$  for  $\geq 30\text{sec}$  while regulating the dew point of an atmospheric gas to  $\leq -43^{\circ}\text{C}$ . An oxide film reduced in MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> content and increased in SiO<sub>2</sub> content is formed by the above bright annealing, by which the ferritic stainless steel excellent in rust resistance can be obtained.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-141545

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 22 C 38/22

識別記号

庁内整理番号  
6339-4K

⑭ 公開 昭和55年(1980)11月5日

C 22 C 38/44

CBW  
CBW発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑮ 高耐食性フェライトステンレス鋼

横浜市磯子区洋光台 3-5-29

⑯ 特 願 昭54-48543

⑰ 発 明 者 大木伸栄

相模原市共和 3-2-25

⑱ 出 願 昭54(1979)4月21日

⑲ 発 明 者 渡辺俊雄

町田市金森1308-50

特許法第30条第1項適用 昭和54年3月5日  
日本鉄鋼協会第97回講演大会において発表

⑳ 発 明 者 田中靖二

相模原市麗沼台 2-14-7

㉑ 発 明 者 財前孝

東京都杉並区西荻北 4-37-12

㉒ 出 願 人 新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町 2丁目 6  
番 3号

㉓ 発 明 者 山崎恒友

藤沢市片瀬山 3-1-5

㉔ 代 理 人 弁理士 大関和夫

㉕ 発 明 者 稲垣博巳

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

高耐食性フェライトステンレス鋼

## 2. 特許請求の範囲

(1) C 0.12%以下、N 0.013%以下、Si 1.0%以下、Mn 1.0%以下、S 0.010%以下、Cr 16~19%、Mo 0.75~1.25%、残部は鉄鋼上不可避の不純物および鉄からなる鋼で、(a)  $Cr_2O_3$  を主たる組成とする厚さが  $2.5\mu$  以上の表面皮膜、あるいは (b)  $MnCr_2O_4$  または  $MnSiO_3$  を含む  $MnCr_2O_4$  を主たる組成とする厚さ  $500\mu$  以上の表面皮膜の (a)、(b) いずれかを有することを特徴とする高耐食性フェライトステンレス鋼。

(2) C 0.12%以下、N 0.013%以下、Si 1.0%以下、Mn 1.0%以下、S 0.010%以下、Cr 16~19%、Mo 0.75~1.25%にさらに Co 1.0%以下および Ni 1.5%以下の一または両方を含む、且 Co と Ni が共存する場合には、それぞれの量が各3個に示すダブル・ハッチングの領域 A B C D の範囲内にあり、残部は鉄鋼上不可避の不純物および鉄からなる鋼で、(a)  $Cr_2O_3$  を主たる組成とする厚さが  $2.5\mu$  以上の表面皮膜、あるいは (b)  $MnCr_2O_4$  または  $MnSiO_3$  を含む  $MnCr_2O_4$  を主たる組成とする厚さ  $500\mu$  以上の表面皮膜の (a)、(b) いずれかを有することを特徴とする高耐食性フェライトステンレス鋼。

(1)

より鉄からなる鋼で、(a)  $Cr_2O_3$  を主たる組成とする厚さが  $2.5\mu$  以上の表面皮膜、あるいは (b)  $MnCr_2O_4$  または  $MnSiO_3$  を含む  $MnCr_2O_4$  を主たる組成とする厚さ  $500\mu$  以上の表面皮膜の (a)、(b) いずれかを有することを特徴とする高耐食性フェライトステンレス鋼。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は高耐食性フェライトステンレス鋼に関する、特に耐腐蝕性にすぐれた表面皮膜を有するステンレス鋼に係るものである。

近年、家庭用電気機器、厨房器具、建築材料、自動車部品などにフェライトステンレス鋼の需要が高まりつつある。これらに要求される材料特性は、これまで主として使用されてきた SUS304 に代替しうる特性に近いものであり、特に耐食性、とりわけ  $BO_2$  ガス耐食性（耐腐蝕性）に對する要求が強く、また、価格面でも低い必要があった。

従来、フェライトステンレス鋼のうち、もっともよく知られている材料は 430 系のステンレス鋼で、とりわけ同系統で耐食性のよい材料は SUS434

(2)

である。しかしながら、SUS434といえども、同一成分でありながら耐食性に劣るという結果が屢々みられ、必ずしもSUS434で期待する目標を達しうるとは思いがたく、その対応に類りの検討が迫られていることはよく知られているところである。

本発明者らは、上記事情に鑑み、フェライトステンレス鋼の耐食性にかんする表面皮膜の影響に着目し、それらの相互の関係および表面皮膜の組成・構造にかんする合金元素（材料の主要合金元素）の効果を明らかにするため、一連の実験をおこなった。

その結果、幾々の腐食環境においてすぐれた耐食性を示す表面皮膜には、特定の組成・構造を有するものがあり、それを実証せしめるためには、材料の組成がそれに適合するものでなければならぬとの知見を得た。

通常、クロム鋼の酸化皮膜は加熱雰囲気中の酸素ポテンシャルに応じて、 $Cr_2O_3$ 、 $FeCr_2O_4$ 、 $Fe_3O_4$  および  $FeCr_2O_4$  が生成されるといわれているが、本発明者らの実験結果では、 $H_2-H_2O$  雰囲気のような還元性雰囲気では、酸化皮膜の主たる組成は、それぞれ、 $Cr_2O_3$ 、 $MnCr_2O_4$  およ

(3)

特開2005-141545(2)

び  $MnSiO_3$  であることが判明した。しかも、この酸化皮膜を詳細に検討すると、皮膜は上記の化合物の一つからなることは稀で、このほか  $Mn_2O_3$ 、 $SiO_2$  などを含むこともある。また鋼がTi、Nb、Zrなどの安定化元素や、希土類元素を含む場合は、これらの元素の化合物を含有する。しかしながら、酸化皮膜の内、 $Cr_2O_3$  または  $MnCr_2O_4$  を主たる組成とする表面皮膜については、夫々90%以上が  $Cr_2O_3$  および  $MnCr_2O_4$  からなるものであり、さらに  $MnSiO_3$  を含む  $MnCr_2O_4$  が主たる組成をなす表面皮膜についても、その90%以上が  $MnSiO_3$  を含む  $MnCr_2O_4$  からなるものであるため、これらの皮膜を単に夫々  $Cr_2O_3$ 、 $MnCr_2O_4$ 、あるいは  $MnSiO_3$  を含む  $MnCr_2O_4$  から成る、と表現しても一向に差し支えないものである。また、 $Cr_2O_3$  あるいは  $MnCr_2O_4$  といえども、これらの化合物が安定に生成される酸素ポテンシャルの雰囲気でも、これらよりも高次の酸化物が生成される酸素ポテンシャルに近い場合は、 $Cr^{VI}$  化、 $Fe^{VI}$  または他の3価の陽イオンが置換することがあり、 $(Cr-Fe)_2O_3$

(4)

または  $Mn(Cr-Fe)_2O_3$ 、などと表示される化合物を形成する。

そして、これらの物質はオージェ電子分光法またはX線回折による格子常数の精細測定で容易に同定することができ、しかし、化学的性質などは、化合物の母体とほとんどかわらないので、ここでは便宜上  $Cr_2O_3$ 、または  $MnCr_2O_4$  と表示することとする。

フェライトステンレス鋼の耐食性は鋼の化学組成およびそれによって生じる表面皮膜の組成に依存するが、皮膜の組成は皮膜の生成条件すなわち酸化条件によって大きく変化する。もっともすぐれた耐食性を示す表面皮膜は  $Cr_2O_3$  で、次いで  $MnCr_2O_4$ 、および  $MnSiO_3$  を含む  $MnCr_2O_4$  である。したがって  $Cr_2O_3$  単独の皮膜を生成せしめることが耐食性向上にもっとも大きい効果がある。

しかしながら、理由は不明であるが、 $Cr_2O_3$  単独の皮膜は果敢に対して密着性が低く、腐食環境に曝すと徐々に剥離して、耐食性向上効果を失うことがある。これに対して、皮膜/基体界面

(5)

付近に、 $MnCr_2O_4$  および、または  $MnSiO_3$ 、あるいは  $SiO_2$  が存在すると密着性が一段と向上し、すぐれた耐食性を発現するに至る。それゆえ、もっとも望ましい表面皮膜の組成・構造は、主成分が  $Cr_2O_3$  で、これに  $MnCr_2O_4$ 、 $MnSiO_3$  および  $SiO_2$  の一方または双方を含むものである。次いで、 $MnCr_2O_4$  および  $MnCr_2O_4$  に  $MnSiO_3$  を混入するものを主たる組成とする皮膜である。

$MnCr_2O_4$  または  $MnSiO_3$  の生成は鋼の主要合金元素であるCr、Mn、およびSiに基くものであり、その生成条件は雰囲気中の酸素ポテンシャル、および温度にあることは顯而易見である。第1図は発明者等が特許した合金I（第1表）の酸化皮膜の組成と雰囲気中の酸素ポテンシャル（ $P_{O_2}$ ）との関係を示すものである。Mn、Siなどを含まない純粋な合金III（17Cr-1Mo-Fe合金、第1表）においては、実験AとCとの間の領域で  $Cr_2O_3$  を生成し、CDとEFとの間では、 $FeCr_2O_4$  を生成するのに対し、Mn、Siを含む合金I（SUS430相当）では点線A'B'と実験EFとの間で、 $MnCr_2O_4$  を生成し、900

(6)

て以下の温度領域では、 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  に加えて、皮膜／素地界面に近く  $\text{MnSiO}_3$  をも生成することが、オゾン・電子分光法で確かめられた。なお、酸化物は、これらの化合物のほか、 $\text{SiO}_2$  が含有されており、その存在形態は皮膜全体に分散するものと、皮膜／素地界面に存在する場合とがある。

第2図に、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  および  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  または  $\text{MnSiO}_3$  を含む  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  の皮膜の厚さが耐食性にかよって影響を示したが、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜は25Åの厚さでも耐食性を向上しはじめるが、 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  または  $\text{MnSiO}_3$  を含む  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  は500Åを超えて厚さが増加すると、耐食性が増大し、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MnSiO}_3$  を含む  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  のいずれも酸化物と比較し、すぐれた耐食性を示すことが明らかである。さらに、Cu、Ni を添加した材料は、 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  または  $\text{MnSiO}_3$  を含む  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  の皮膜の生成を助長し、耐食性を一歩と向上せしめる。また、酸欠皮膜が不完全な場合、欠陥部が硫酸水溶液にさらされるとCuが溶出して酸欠反応により欠陥部に選択的に析出して腐食反応を阻止するため皮膜の欠陥を補う作用を有する。

(7)

いてのみ生成され、材料の化学組成も重要な因子であることが知られる。

すなわち、本発明は、以上の知見にもとづいてなされたものであって、その要旨とするとおぼしめすことができるのは、C 0.12wt%以下、N 0.018wt%以下、Si 1.0wt%以下、Mn 1.0wt%以下、S 0.010wt%以下、Cr 1.5～1.9wt%、Mo 0.75～1.25wt% を基準組成とし、またはこれにさらにCu 1.0wt%以下およびNi 1.5wt%以下の一方または双方を含み、且CuとNiが共存する場合は、それぞれの量が第3図に示すダブル・ハッチの領域A B C Dの範囲内にあるように含有させ、皮膜は製鋼上不可欠の不純物および鉄からなる鋼で、(a)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を主たる組成とする厚さ25Å以上の表面皮膜あるいは(b)  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  または  $\text{MnSiO}_3$  を含む  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  を主たる組成とする厚さ500Å以上の表面皮膜(c) いずれかを有することを特徴とする耐食性フェライトステンレス鋼にある。

以下、本発明鋼の基本的成分を構成する各元素の成分範囲を簡記のように限定し、理由を説明する。

C：炭素は酸素とともに侵入型固溶体を形成し、

(8)

する。そのほか  $\text{Cu}^{++}$  の還元反応が腐食反応に加わるため鋼の自然電位を貴方向へ移行させる作用もある。さらに、Niと共存すると耐食性を向上せしめる有効Cu量を少なくすることができ、その相互の関係は第3図に示すとおりである。図の△領域(A B曲線の左側)は通常のSUS 434と同等の耐食性、○領域(A B C曲線)はSUS 434よりすぐれた耐食性、◇領域(D C曲線の右側)は著しくすぐれた耐食性を示す。

図中1点領域は通常のフェライトステンレス鋼に許されるNi含有量の上限を、EF線はCuによる無間加工腐食性を示す限界を画す。したがって、A B C D領域が通常のフェライトステンレス鋼として許されるNi量で、しかも無間加工が容易で、なおかつ耐食性のいちじるしくすぐれた成分系ということができる。

以上のとおり、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  または  $\text{MnSiO}_3$  を含む  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  を表面皮膜に有するフェライトステンレス鋼は、硫酸腐食環境においてすぐれた耐食性を示し、これらの皮膜は一定の生成条件にか

(8)

引張強さを増大し、伸びを低下せしめる。通常は、0.05wt%含有するが、JIS規格の上限値0.12wt%を添加しても本発明鋼の耐食範囲であれば、耐食性にかよって影響はほとんどない。したがって、炭素の含有量の上限を0.12wt%とする。

N：炭素と同じ固溶強化作用を有するうえ、Acが存在するとMnを形成し表面状態を劣化するため0.013wt%以下とする。

Si、Mn：本発明は、両元素は溶媒の脱酸剤として使用されるものであるが、本発明者らの知見によれば、耐食性にすぐれた炭素皮膜の一つは  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  または  $\text{MnSiO}_3$  を含む  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  であり、これらの生成はSi、Mnに起因する。それゆえ、より安定した耐食性のある皮膜を生成せしめるために、Si、Mnを加え、 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MnSiO}_3$  または  $\text{SiO}_2$  を生成せしめ皮膜の密着性を向上せしめる方が有効なことがある。しかし、Si、Mnがあまり多いと素地を硬化するので、1.0wt%を上限とした。

S：イオウは、Mn、Cuなどと結合して、水溶性のMnS、CuSを生成する。これらは腐化物水層

(10)

腐敗されると溶出し、食孔を形成する。これは耐食性を劣化するので、含有量は低くする必要がある。それゆえ、その上限を0.010多とする。

Cr:クロムは耐食性を維持する基本的元素であり、炭素1.6多は必要である。周知のとおり耐食性はCr量の増加とともに増大するが、あまり多量であると、熱間加工性を阻害するので、上限を1.9多とする。

Mo:モリブデンは不動態化電流密度を小さくし、不動態皮膜を安定化して耐食性を向上する。特に、塩化物水溶液中において、孔食電位を貴化し、耐孔食性を改悪するもっとも効果的な元素である。その添加量が0.75多以下では効果は少なく、1.25多をこえて多量に添加しても増加効果は少ないので、その範囲を0.75~1.25多とする。

Cu:銅は非酸化性酸水溶液中において、腐食電位を貴化するので、Moとともに耐食性、耐腐性を改善する重要な元素である。本発明者らの研究によれば、Cuは前述のNiと共存すると、銅の耐食性を著しく向上せしめる。その有効添加量は第3図に

(11)

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NaCr}_2\text{O}_4$ および $\text{MnSiO}_3$ を含む $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ などを主成分とする酸化皮膜を形成する。そして、皮膜の厚さは、一定の温度において、時間の平方根に比例して増大する。第4図は、露点-25°Cの $\text{H}_2$ 中で、第1炭の合金1、合金3および合金4を800°Cで加熱したときの皮膜の膨張を示す。皮膜の主成分がほとんど $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ であるが、CuおよびCu+Niを添加した鋼は皮膜の成長が促進されている。

これらの皮膜は第2図に示したように、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 皮膜のときは、もっとも耐食性にすぐれ、25%でも皮膜のない鋼に比較して、腐食率は半分以下になる。 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ または $\text{MnSiO}_3$ を含む $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ を主成分とする皮膜は、腐食率を半減せしめるに必要皮膜は500Åである。それ以上厚ければ、腐食率は益々低減する。

以下、本発明の効果を実験例により、さらに具体的に示す。

#### 実験例1

第1炭に示す成分の試料を真空 露点 (-120°C)

(13)

第5図55-141545(4)示すとおりであるが、耐腐蝕耐食性を向上せしめる量はNiが添加されない場合、第3図に示す通り0.2多以上であり、Niが添加されると、Cuの必要量は減少する。Cu量は0.5多をこえると耐食性は著しく向上するが、フェライトまたはオーステナイトに固形し、接合を強化するものの1.0多を超えると熱間加工性を阻害するので1.0多を上限とする。

Ni:電気化学的性質、Crよりも貴で、活性域における腐食を抑制するため、耐食性を著しく向上する。また、中塩化物水溶液や非酸化性酸に対する耐食性も向上し、不動態皮膜を安定化する機能も有している。このため、Niを積極的に添加しているが、第3図から明らかのように、非酸化性酸溶液中においてはCuより耐食性向上効果は小さい。また、価格も高いためNi単独で使用するよりもCuと併用して添加するので、Niの上限を1.6多とする。

以上のように成分を限定したフェライト/ステンレス鋼は、前記配したように腐蝕の環境に曝露されると、その腐蝕がアンガルに依りて

(12)

で溶解し、得られた鋼塊を皮剥ぎしたのち、1200°Cで、熱間鍛造し、25mm厚のスラブを切削した。熱延は1150°Cで約20分、4mmに仕上げ、870°Cで再熱し、酸洗して冷間圧延に供した。冷間圧延は100%圧延とし、仕上げ厚は0.8mm、仕上げ延は露点を-40°C、-30°C、-25°C、および-10°Cに調整した $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ 雰囲気中において800~900°Cで10~130分間(時には800分)おこなった。

(14)

表 1 表

	化 学 成 分 (wt%)									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Cu	Ni	N
合金 1	0.053	0.45	0.40	0.028	0.007	16.5	0.98	-	-	0.0135
合金 2	0.017	0.15	0.20	0.020	0.004	18.9	0.97	-	-	0.0110
合金 3	0.060	0.48	0.56	0.018	0.006	15.37	1.00	0.24	-	0.009
合金 4	0.070	0.43	0.54	0.022	0.007	15.35	1.06	0.39	0.45	0.011
合金 5	0.007	0.016	0.900	0.002	0.006	17.38	1.01	-	-	0.0035

(15)

注 : 8HS 430

※ : 17Cr-1Mo-Fe 合金

特開昭55-141545(5)

表面皮膜の組成および構造の解析は電子回折およびマイクロ分析、電子分光法でもこない、耐食性試験は DIN 50018 による  $\text{H}_2\text{SO}_4$  腐食試験および 1 多  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液 (50℃) の浸漬試験である。

第 2 表に、合金 1、2 および 5 (17Cr-1Mo-Fe 合金) の表面皮膜の組成構造と光輝条件との関係を示す。-30℃以上の露点の雰囲気中で生成された合金 1 の表面皮膜の主成分は  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  であり、これに少量の  $\text{SiO}_2$  が混在する。露点の高い (-10℃) 雰囲気では、 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ 、および  $\text{SiO}_2$  のほか、 $\text{Mn}(\text{Fe-Cr})_2\text{O}_4$  が検出された。これに対し、合金 5 は -25 ~ -30℃ 雰囲気中で  $(\text{Cr-Fe})_2\text{O}_3$ 、-10℃ では  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  を生成している。-40℃ のような露点が極めて低い雰囲気では、酸化皮膜は生成されず、 $\text{O}_2$  の吸着した物理吸着層または  $\text{Cr-O-Si-O}$  系の類似化合物を形成したにすぎない。それぞれの表面皮膜の厚さは、第 2 表の「皮膜厚さ」の欄に示したとおりである。

(16)

表 2 表

	900℃×10分				Cr-Si-O系化合物
	-10°	-25°	-30°	-40°	
合金 1	$\text{MnCr}_2\text{O}_4$ $\text{Mn}(\text{Fe-Cr})_2\text{O}_4$ $\text{SiO}_2$	$\text{MnCr}_2\text{O}_4$ $\text{SiO}_2$	$\text{MnCr}_2\text{O}_4$ $\text{SiO}_2$	-	-
合金 2	$\text{MnCr}_2\text{O}_4$ $\text{Mn}(\text{Fe-Cr})_2\text{O}_4$ $\text{SiO}_2$	$\text{MnCr}_2\text{O}_4$ $\text{SiO}_2$	$\text{MnCr}_2\text{O}_4$ $\text{SiO}_2$	-	-
合金 5	$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ $(\text{Cr-Fe})_2\text{O}_3$	$(\text{Cr-Fe})_2\text{O}_3$	$(\text{Cr-Fe})_2\text{O}_3$	$\text{O}_2$ 吸着層	-

(17)

注 : 数値は皮膜の厚さを示す。

※ : 主成分を示す

第 3 表は第 2 表に示した表面皮膜を有する第 1 表の合金 1 と 5 の耐食性を示すが、この表から明らかのように、500 時間以上の  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  を有する原料は耐食性にすぐれており、 $(\text{Cr-Fe})_2\text{O}_3$  は約 100 時間で、すなわち  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  を上回る耐食性を有することが明らかである。すなわち合金 1 は、素材（皮膜のない）に比較して耐食性は悪化し、耐食性は向上する。合金 5 も全く同じ結果である。

表 3 表 (単位:  $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ )

露点 (分)	900℃							
	合金 1				合金 5			
	-10°	-25°	-30°	-40°	-10°	-25°	-30°	-40°
10	19.1	29.5	70.7	74.9	10.8	3.4	5.7	80.5
60	2.5	2.5	36.7	76.5	9.6	2.6	3.4	75.4
130	-	0	-	-	-	-	-	-
500	-	0	3.5	-	-	-	-	-

未処理材 : 77.6 (合金 1)

85.0 (17Cr-Fe 合金)

(18)

## 実施例 2

実施例 1)と同じ方法で、合金 1 の耐食性を向上させる Cu および Ni の効果を調べた。表 3 は合金 3 および 4 (第 1 表)である。第 4 表は皮膜の生成条件と皮膜の組成、構造を示す。第 5 表はその耐食性である。比較のために、合金 1 の結果を併記した。第 4 表および 5 表から明らかのように、Cu および Ni の添加は表面皮膜の組成、構造に大きな変化をもたらすが、皮膜の成長を助長し、その結果、耐食性を低減し、耐食性を向上する。

$\text{NaCr}_2\text{O}_4$  または  $\text{NaSiO}_3$  を含む  $\text{NaCr}_2\text{O}_4$  の皮膜厚さを約 600 Å に一定にした時の耐食性向上効果に比較する Ni、Cu および Cu+Ni の効果は第 6 表に示すとおりである。Ni、Cu および Cu+Ni の添加は皮膜の厚さが一定では、それぞれを添加することにより、より一層の耐食性向上効果を促進することが知られる。

(19)

第 5 表 (単位:  $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ )

試料	800℃×10分		
	-25°	-36°	-47°
合金 1	37.2	59.4	67.0
合金 3	47.9	82.6	-
合金 4	26.6	26.6	-

(21)

添加量:  $77.6 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 

第 6 表

試料	化学組成 (%)				備考
	Cr	Mo	Ni	Cu	
1 SUS434	165	0.98	-	-	比較例
2 Ni 添加	170	0.99	0.12	-	470
3 "	167	0.95	0.50	-	450
4 "	170	0.97	0.88	-	435
5 Cu 添加	170	1.00	-	0.13	469
6 "	170	0.98	-	0.25	330
7 "	169	0.99	-	0.51	120
8 Cu+Ni 添加	168	0.97	0.30	0.14	286
9 "	171	0.98	0.31	0.30	121
10 "	168	0.99	0.33	0.49	110

注: Δ は SUS434 (合金 1、第 1 表)の耐食性を基準とし、これと同等のもの、それより劣るものを Δ、それより優るものを ○、著しく劣るものを × で表示する。

(22)

第 7 表

試料	800℃×10分		
	-25°	-36°	-47°
合金 1	$\frac{\text{NaCr}_2\text{O}_4}{\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Cr}+\text{Fe})\text{O}_2}$ 510 Å	$\frac{\text{NaCr}_2\text{O}_4}{\text{NaSiO}_3}$ 214 Å	Cr-Si-O 化合物
皮膜厚さ *	482 Å	214 Å	-
合金 3	$\frac{\text{NaCr}_2\text{O}_4}{\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Cr}+\text{Fe})\text{O}_2}$ 510 Å	$\frac{\text{NaCr}_2\text{O}_4}{\text{NaSiO}_3}$ 214 Å	Cr-Si-O 化合物
皮膜厚さ *	584 Å	214 Å	-
合金 4	$\frac{\text{NaCr}_2\text{O}_4}{\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Cr}+\text{Fe})\text{O}_2}$ 510 Å	$\frac{\text{NaCr}_2\text{O}_4}{\text{NaSiO}_3}$ 214 Å	Cr-Si-O 化合物
皮膜厚さ *	1086 Å	509 Å	-

注 \* 数値は皮膜の厚さを示す。  
\*\* 主成分を示す。

特開 2005-141545(6)



特開55-141645(7)

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は17Crを基とした合金の表面皮膜の組成にかよはず腐点(酸素ポテンシャル)と温度の影響を示す図、第2図は表面皮膜( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MnSiO}_3$ )の膜厚と腐食度との関係を示す図、第3図はフェライト・ステンレス鋼の腐食性にかよはずCr、Ni量の影響を示す図、第4図は酸化皮膜の成長にかよはずCr、Niの影響を示す図である。

特許出願人 新日本製鐵株式会社  
代理人 大 関 和 夫

(23)

